

Maki et al
Filed 2/24/04
Q79934
10f1

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 4 8 9 5 7
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 4 8 9 5 7]

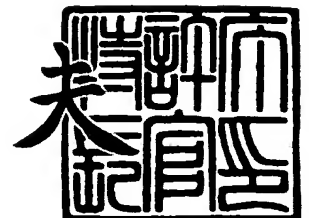
出 願 人 住友化学工業株式会社
Applicant(s):



2 0 0 4 年 2 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 6 6 6 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155477

【提出日】 平成15年 2月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01F 7/20

【発明者】

 【住所又は居所】 新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 真木 一

【発明者】

 【住所又は居所】 新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 竹内 美明

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中山 亨

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100119471

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 榎本 雅之

 【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微粒 α アルミナの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム塩を種晶の存在下に 600℃以上 890℃以下の温度で焼成することとを特徴とする微粒 α アルミナの製造方法。

【請求項 2】

アルミニウム塩がアルミニウム無機塩である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

種晶が α アルミナ、ダイアスポア、酸化鉄、酸化クロムまたは酸化チタンである請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】

種晶の B E T 比表面積が $12 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 5】

種晶の使用量が、金属成分の酸化物換算で、アルミニウム塩および種晶の合計使用量 100 質量部あたり 1 質量部以上である請求項 3 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微粒 α アルミナの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

微粒 α アルミナは、主結晶相が α 相のアルミナ [Al_2O_3] の微細な粒子であって、例えば透光管などのような焼結体を製造するための原材料として広く用いられている。かかる微粒 α アルミナには、強度に優れた焼結体を得られる点で、 α 化率が高く、B E T 比表面積の大きなものが求められている。

【0003】

B E T 比表面積が比較的大きな微粒 α アルミナを製造する方法として、非特許文献 1 [鉱物学会誌第 19 巻第 1 号第 21 頁～第 41 頁] には、アルミナ水和物を

そのまま 900℃以下で焼成する方法が開示されている。また、特許文献 1〔特開昭 62-128918 号公報〕には、アルミナ水和物を種晶の存在下に 900℃以上で焼成する方法が開示されている。

【0004】

しかし、アルミナ水和物をそのまま 900℃以下で焼成する非特許文献 1 に開示された方法では、得られる微粒 α アルミナは α 化率が低く、比較的多くの θ 相を含むものであるという問題があった。また、アルミナ水和物を種晶の存在下に 900℃以上で焼成する特許文献 1 に開示された方法では、高い α 化率の微粒 α アルミナが得られるものの、その BET 比表面積は十分に大きいものではないえなかった。

【0005】

【特許文献 1】 特開昭 62-128918 号公報

【非特許文献 1】 鉱物学会誌第 19 巻第 1 号第 21 頁～第 41 頁

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明者は、 α 化率が高く、より大きな BET 比表面積の微粒 α アルミナを製造し得る方法を開発するべく鋭意検討した結果、アルミニウム塩を種晶の存在下に 890℃以下で焼成することとすれば、 α 化率の高い微粒 α アルミナが得られ、またこの微粒 α アルミナは BET 比表面積が十分に大きいことを見出し、本発明に至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、アルミニウム塩を種晶の存在下に 600℃以上 890℃以下の温度で焼成することを特徴とする微粒 α アルミナの製造方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の製造方法で用いられるアルミニウム塩とは、アルミニウムと塩基との塩であって、アルミニウムと無機塩基とのアルミニウム無機塩であってもよいし、

アルミニウムと有機塩基とのアルミニウム有機塩であってもよい。アルミニウム無機塩としては、例えば硝酸アルミニウム、硝酸アンモニウムアルミニウム、炭酸アンモニウムアルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムアンモニウム等が挙げられる。また、アルミニウム有機塩としては、例えば蓚酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、アンモニウム明礬、乳酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウムなどが挙げられる。

【0009】

種晶としては、例えば α アルミナ、ダイアスポア、酸化鉄、酸化クロム、酸化チタンなどの金属酸化物が挙げられ、かかる種晶はそれぞれ単独で、または2種以上が同時に用いられる。かかる種晶の粒子径は小さいことが好ましく通常は0.01 μm 以上0.5 μm 以下程度のものが用いられ、そのBET比表面積は好ましくは12 m^2/g 以上、150 m^2/g 以下程度、さらに好ましくは15 m^2/g 以上である。

【0010】

かかる種晶の使用量は、高い α 化率の微粒 α アルミナが容易に得られる点で、金属成分の酸化物換算で、アルミニウム塩および種晶の合計量100質量部あたり、1質量部以上、さらには2質量部以上、特には4質量部以上であることが好ましい。また種晶の使用量が50質量部を超えてもよいが、その使用量に見合っ α 化率が高くないので、通常は50質量部以下、好ましくは40質量部以下、さらに好ましくは30質量部以下程度である。

【0011】

アルミニウム塩を種晶の存在下に焼成するには、例えばアルミニウム塩を種晶と混合し、次いで焼成すればよい。アルミニウム塩を種晶と混合するには、例えばアルミニウム塩を溶媒と混合して溶液またはスラリーとし、種晶を加えた後、溶媒を留去すればよい。溶媒を留去することで、種晶が均一に分散された状態で、溶媒中のアルミニウム塩が析出する。種晶が均一に分散した状態で析出したアルミニウム塩を焼成することで、目的の微粒 α アルミナを得ることができる。種晶は、粉末状のまま加えてもよいし、溶媒に分散させた状態で加えてもよい。

【0012】

また、アルミニウム塩に種晶を加え攪拌して混合してもよい。混合後の混合物を焼成することで、目的の微粒 α アルミナを得ることができる。混合には、例えばバーティカルグラニューエーター、ヘンシェルミキサーなどの混合機を用いることができる。種晶は粉末状態のまま加えてもよいし、溶媒に分散させた状態で加えてもよい。

【0013】

焼成は600℃以上890℃以下、好ましくは700℃以上890℃以下で行なわれる。890℃を超えると、BET比表面積が小さくなる傾向にある。また600℃未満では、アルファ化率が低くなる傾向にある。

【0014】

焼成は、大気中で行なわれてもよいし、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス中に行なわれてもよい。また雰囲気中の水蒸気分圧を低く維持しながら焼成してもよい。

【0015】

焼成は、例えば管状電気炉、箱型電気炉、トンネル炉、遠赤外線炉、マイクロ波加熱炉、シャフト炉、反射炉、ロータリー炉、ローラーハース炉などの通常の焼成炉を用いて行なうことができる。焼成は回分式で行なってもよいし、連続式で行なってもよい。また静置式で行なってもよいし、流動式で行ってもよい。

【0016】

焼成時間はアルミニウム塩が α 化して高 α 化率の微粒 α アルミナが得られるに十分な時間であればよく、用いるアルミニウム塩の種類、量、焼成炉の形式、焼成温度、焼成雰囲気によって異なるが、例えば10分以上24時間以下程度である。

【0017】

かくして得られる微粒 α アルミナは、粒子径が0.05 μ m以上1 μ m以下程度であり、高い α 化率であると共に大きなBET比表面積を示し、例えば α 化率90%以上、好ましくは95%以上で、BET比表面積13m²/g以上、好ましくは15m²/g以上であり、通常は30m²/g以下程度である。

【0018】

得られた微粒 α アルミナは、粉碎されてもよい。微粒 α アルミナを粉碎するには、例えば振動ミル、ボールミル、ジェットミルなどを媒体粉碎機を用いることができる。また、得られた微粒 α アルミナは分級してもよい。

【0019】

かくして得られた α アルミナは、例えば α アルミナ焼結体を製造するための原材料として有用である。 α アルミナ焼結体は、例えば切削工具、バイオセラミクス、防弾板などの高強度を要求されるものが挙げられる。ウェハーハンドラーなどの半導体製造用装置部品、酸素センサーなどの電子部品も挙げられる。ナトリウムランプ、メタルハライドランプなどの透光管も挙げられる。排ガスなどの気体に含まれる固形分除去、アルミニウム溶湯の濾過、ビールなどの食品の濾過等に用いられるセラミクスフィルター、燃料電池において水素を選択的に透過させるためのセラミクスフィルターも挙げられる。

【0020】

また、得られた微粒 α アルミナは、粉末のままで、通常の α アルミナ粉末と同様に、塗布型磁気メディアの塗布層に添加されてヘッドクリーニング性、体磨耗性を向上させるための添加剤として用いることができる。トナーとして用いることもできる。樹脂に添加するフィラーとして用いることもできる。また、研磨材として用いることもでき、例えば水などの溶媒に分散させたスラリーとし、半導体 CMP 研磨、ハードディスク基板などの研磨などに用いることができるし、テープ表面にコーティングして研磨テープとして、ハードディスク、磁気ヘッドなどの精密研磨などに用いることができる。

【0021】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、高い α 化率で、より大きな BET 比表面積を示す微粒 α アルミナを製造することができる。

【0022】

【実施例】

以下、実施例によって本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

【0023】

なお、各実施例で得た微粒 α アルミナの α 化率は、粉末X線回折装置を用いて得た微粒 α アルミナの回折スペクトルから、アルミナ α 相(012)面のピーク強度 $I_{\alpha(012)}$ と θ 相(440面)のピーク強度 $I_{\theta(440)}$ とから、式(1)

$$\alpha \text{ 化率} = I_{\alpha(012)} / (I_{\alpha(012)} + I_{\theta(440)}) \times 100 (\%) \cdots (1)$$

により算出した。BET比表面積は窒素吸着法により求めた。平均一次粒子径は、微細 α アルミナの透過電子顕微鏡写真に写った任意の粒子20個以上について、個々の一次粒子の定方向最大径を測定し、測定値の数平均値として求めた。

【0024】

実施例1～実施例2および比較例1

〔種晶スラリーの調製〕

BET比表面積 $16.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の α アルミナ粒子(粒子径は約 $0.1 \mu\text{m}$)20質量部を硝酸水溶液(pH=4)80質量部に添加し分散させた後、アルミナビーズ(直径2mm)を充填したボールミルを用いて3時間かけて湿式分級して、種晶スラリーを得た。

【0025】

〔微粒 α アルミナの製造〕

硝酸アルミニウム九水和物 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ (和光純薬工業製、特級)375.13g(1モル)を純水に溶解させ、容積 1 dm^3 (1000 cm^3)の硝酸アルミニウム水溶液を得た。この硝酸アルミニウム水溶液 100 cm^3 に上記で得た種晶スラリー2.83g(α アルミナ粒子0.566g)を添加し、75℃の温浴中でロータリーエバポレーターにより減圧下に水を留去して、硝酸アルミニウムの粉末を得た。この粉末には、金属成分の酸化物換算で100質量部あたり10質量部の種晶(α アルミナ)が含まれている。

この粉末をアルミナ製坩堝に入れ、箱型電気炉で850℃にて3時間焼成して、微粒 α アルミナを得た(実施例1)。この微粒 α アルミナ粉末の α 化率は95%であり、BET比表面積は $15.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均一次粒子径は96nmであった。焼成温度を890℃(実施例2)、925℃(比較例1)とした以外は上記と同様に操作して得た微粒 α アルミナの α 化率およびBET比表面積を表

1に示す。

【0026】

【表1】

例	α 化率 (%)	BET比表面積 (m^2/g)
実施例1	98	15.9
実施例2	97	13.3
比較例1	99	10.1

【0027】

実施例3～実施例4

硝酸アルミニウム九水和物 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ (和光純薬工業製、特級) 100gに、BET比表面積 $16.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の α アルミナ粉末(粒子径は約 $0.1 \mu\text{m}$) 1.5gを加え、乳鉢で混合した。混合後の混合物には、金属成分の酸化物換算で100質量部あたり10質量部の種晶(α アルミナ)が含まれている。

【0028】

この混合物をアルミナ製坩堝に入れ、箱型電気炉で 870°C にて3時間焼成して、微粒 α アルミナを得た(実施例3)。この微粒 α アルミナの α 化率は96%であり、BET比表面積は $17.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均一次粒子径は 110 nm であった。焼成温度を 850°C (実施例4)とした以外は上記と同様に操作して得た微粒 α アルミナの α 化率およびBET比表面積を表2に示す。

【0029】

【表2】

例	α 化率 (%)	B E T 比表面積 (m^2/g)
実施例 3	9.6	17.4
実施例 4	9.7	18.9

【0030】

比較例 2～比較例 5

硝酸アルミニウム九水和物 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ (和光純薬工業製、特級、粉末状) に種晶を加えることなく、アルミナ製坩堝に入れ、箱型電気炉で 870°C にて 3 時間焼成して、アルミナ粉末を得た (比較例 2)。このアルミナ粉末の B E T 比表面積は $111\text{m}^2/\text{g}$ であったが、その X 線回折スペクトルにはアルミナ α 相のピークは見られず、 α 化率は 0% であった。焼成温度を 900°C (比較例 3)、 950°C (比較例 4)、 970°C (比較例 5) とした以外は上記と同様に操作して得たアルミナ粉末の α 化率および B E T 比表面積を表 3 に示す。

【0031】

【表3】

例	α 化率 (%)	B E T 比表面積 (m^2/g)
比較例 2	0	111
比較例 3	0	107
比較例 4	9.1	4.1
比較例 5	9.8	9.9

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 α 化率が高く、より大きな B E T 比表面積の微粒 α アルミナを製造し得る方法を提供する。

【解決手段】 アルミニウム塩を種晶の存在下に $600^{\circ}\text{C} \sim 890^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成して、微粒 α アルミナを製造する。例えばアルミニウム塩はアルミニウム無機塩である。種晶は α アルミナ、ダイアスポア、酸化鉄、酸化クロムまたは酸化チタンであり、その B E T 比表面積は $12\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、その使用量は金属成分の酸化物換算で、アルミニウム塩および種晶の金属成分の酸化物換算の合計使用量 100 質量部あたり 1 質量部以上である。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 0 4 8 9 5 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社